

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: **Takashi OKAZAKI, et al.**

Group Art Unit: **Not Yet Assigned**

Serial No.: **Not Yet Assigned**

Examiner: **Not Yet Assigned**

Filed: **January 26, 2004**

For: **ELECTROPHOTOGRAPHIC TRANSFER SHEET**

**CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Date: January 26, 2004

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

**Japanese Appln. No. 2003-022564, filed January 30, 2003**

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copy.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,

ARMSTRONG, KRATZ, QUINTOS,  
HANSON & BROOKS, LLP

  
Donald W. Hanson

Attorney for Applicants

Reg. No. 27,133

DWH/jaz  
Atty. Docket No. **040019**  
Suite 1000  
1725 K Street, N.W.  
Washington, D.C. 20006  
(202) 659-2930



**23850**

PATENT TRADEMARK OFFICE

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    1 月 3 0 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 2 2 5 6 4  
Application Number:

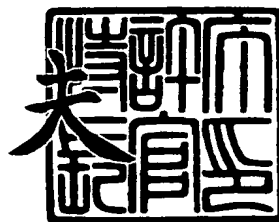
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 0 2 2 5 6 4 ]

出      願      人                      王 子 製 紙 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 4 年    1 月    5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 8 4 6 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 1025345

【提出日】 平成15年 1月30日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 G03G 7/00

【発明の名称】 電子写真用転写シート

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 東京都江東区東雲 1 丁目 1 0 番 6 号 王子製紙株式会社  
東雲研究センター内

【氏名】 岡崎 崇

【発明者】

【住所又は居所】 東京都江東区東雲 1 丁目 1 0 番 6 号 王子製紙株式会社  
東雲研究センター内

【氏名】 清水 滋呂

【発明者】

【住所又は居所】 東京都江東区東雲 1 丁目 1 0 番 6 号 王子製紙株式会社  
東雲研究センター内

【氏名】 時吉 智文

【発明者】

【住所又は居所】 東京都江東区東雲 1 丁目 1 0 番 6 号 王子製紙株式会社  
東雲研究センター内

【氏名】 笹栗 暢康

【特許出願人】

【識別番号】 000122298

【氏名又は名称】 王子製紙株式会社

**【代理人】****【識別番号】** 100077517**【弁理士】****【氏名又は名称】** 石田 敬**【電話番号】** 03-5470-1900**【選任した代理人】****【識別番号】** 100092624**【弁理士】****【氏名又は名称】** 鶴田 準一**【選任した代理人】****【識別番号】** 100117019**【弁理士】****【氏名又は名称】** 渡辺 陽一**【選任した代理人】****【識別番号】** 100082898**【弁理士】****【氏名又は名称】** 西山 雅也**【選任した代理人】****【識別番号】** 100081330**【弁理士】****【氏名又は名称】** 樋口 外治**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 036135**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9800700**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電子写真用転写シート

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 紙基材または熱可塑性ポリエステル系樹脂フィルムからなる芯材層（B）の少なくとも一面上に、熱可塑性樹脂フィルム層（A）を接着・積層した積層体であるシート状支持体と、前記熱可塑性樹脂フィルム層（A）表面上に導電性金属酸化物を主成分とするトナー受容層とを設け、かつ J I S P 8 1 4 3 に準じて測定した横方向のクラーク剛度が 1 2 c m 以上であることを特徴とする電子写真用転写シート。

【請求項 2】 前記熱可塑性樹脂フィルムが、ポリオレフィン系樹脂および無機顔料を主成分とした延伸フィルムからなる合成紙である請求項 1 記載の電子写真用転写シート。

【請求項 3】 前記導電性金属酸化物が、金属酸化物に不純物をドーピングして半導電性が付与されたものである、請求項 1 又は 2 記載の電子写真用転写シート。

【請求項 4】 前記導電性金属酸化物が、母材表面に被覆された形態にある、請求項 4 記載の電子写真用転写シート。

【請求項 5】 前記導電性金属酸化物が、アンチモンを不純物とした酸化錫である請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項記載の電子写真用転写シート。

【請求項 6】 前記導電性金属酸化物が、母材表面に前記酸化錫で被覆されたものである請求項 5 記載の電子写真用転写シート。

【請求項 7】 前記母材が、長軸 1 ～ 1 5  $\mu$  m、短軸 0 . 0 5 ～ 0 . 5  $\mu$  m の針状導電性酸化チタンである請求項 4 又は 6 記載の電子写真用転写シート。

【請求項 8】 前記トナー受容層中に、さらに少なくとも 1 種の顔料を含む請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項記載の電子写真用転写シート。

【請求項 9】 前記トナー受容層の表面電気抵抗値が、 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{12} \Omega / \square$  である請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項記載の電子写真用転写シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、トナーによる電子写真方式を用いた印字装置に使用する電子写真転写シートに関するものである。さらに詳しくは、熱カールによる排紙時の紙詰まり、定着用ヒートロール部での転写シート融着や断紙の発生することが無く、印画後の画質や耐水性も良好な電子写真用転写シートに関するものである。

**【0002】****【従来の技術】**

従来、ヒートロール定着式電子写真プリンターには上質紙であるPPC用紙及びポリエステルフィルムを表面処理したOHPシートが使用されている。しかしPPC用紙は耐水性、耐薬品性や強度が要求されない用途での使用に限定されており、またOHPシートは耐水性や耐薬品性はあるが、透明なためOHP用途に使用が限定されている。一方、オフセット印刷、スクリーン印刷等の印刷方式で、耐水性、耐薬品性や強度が要求される用途には、従来からポリプロピレンを主体とした合成紙が使用され、高湿度、薬品暴露、屋外等の環境下へ持参したり、貼付したりして使用される書類、図面、写真、地図、マニュアル、ラベル、タグ等の用途に利用されている。

**【0003】**

ところで、ヒートロール定着式電子写真プリンターではトナー定着時のヒートロール表面温度が170～200℃になり、合成紙の主原料であるポリプロピレンの融点を越えている。そのため、ヒートロール定着式電子写真プリンターにポリプロピレンを主体とした合成紙（例えば、王子油化合成紙社の商品「ユポ」；特公昭46-40794号公報（特許文献1））を通紙すると、熱によるカールが発生し、通紙不良を起こしたり、印画物が丸まり、定着用ヒートロール部で、合成紙が溶融して断紙する等の走行性に問題があった。

**【0004】**

この問題を解決するために、紙基材または熱可塑性ポリエステル樹脂フィルムからなる芯材層に、熱可塑性フィルム層を接着・積層した積層体を使用した電子写真転写シートについて特開2002-258509号公報（特許文献2）に開示されている。同公報は更に、印字適性の向上、帯電防止性の改良のために積層

体の少なくとも一方の表面が導電処理されていることが好ましいとの記載があるが、導電剤の具体例や詳細な説明については記載されていない。また、導電処理をすることにより目標とする表面電気抵抗値の範囲について触れているが、そこに記載されている表面電気抵抗値の範囲の条件が満たされていたとしても、印字環境やプリンターによっては、良好な画像が得られない場合が多くある。

#### 【0005】

表面電気抵抗値が印字環境によって影響を受けない導電剤を使用する手法は従来技術において提案されている。特開2001-337478号公報（特許文献3）では、導電剤として合成ヘクトライト粘土鉱物、接着剤としてポリウレタンアイオノマー樹脂を用いた受像層を、合成紙からなる支持体の表面に塗布する方法が提案されている。しかしながら、合成ヘクトライト粘土鉱物は、ゲルを形成することを特徴としており、このゲルの強度は合成ヘクトライト粘土鉱物の濃度に依存するため、多量の水の存在下ではゲル強度が低下し、受像層自体が軟化してしまう現象が観られる。すなわち用紙を高温多湿環境へ放置したり、水中に浸したりすると受像層が剥れ落ちる現象が観られる場合があるため、用途が制限されてしまう。

#### 【0006】

さらに、表面電気抵抗値が印字環境によって影響を受けない導電剤として、導電性金属酸化物を用いたものが提案されている。特開平6-75419号公報（特許文献4）および特開平7-28268号公報（特許文献5）では、透明支持体上に前記導電性酸化物を用いた層を設ける提案がなされており、それぞれ、電子写真プリンターで適性な画像の得られる表面電気抵抗値について言及している。しかしながら、支持体としての、上述のような紙基材または熱可塑性ポリエステル樹脂フィルムからなる芯材層に熱可塑性フィルム層を接着・積層した積層体の使用については言及していない。またこれら公報が言及する表面電気抵抗値の適性範囲を上記積層体に適用した場合、印字環境やプリンターによっては、良好な画像が得られない場合が多くある。

#### 【0007】

また、特開2000-39735号公報（特許文献6）には、原紙の両面また

は片面に導電性無機粉末を含有するポリエステル樹脂の被覆層を設ける提案がなされている。更に、特開平 9-73184 公報（特許文献 7）では、導電性金属酸化物を電子写真転写材に配合することを特徴とする電子写真用転写シートの導電処理方法と表面電気抵抗値の適性範囲について提案されている。しかしながら、いずれも上述のような紙基材または熱可塑性ポリエステル樹脂フィルムからなる芯材層に熱可塑性フィルム層を接着・積層した積層体を用いたものの使用について言及していない。また、言及されている表面電気抵抗値の適性範囲をかかると積層体に適用した場合、印字環境やプリンターによっては、良好な画像が得られない場合が多くある。

#### 【0008】

一方、前記のような接着・積層したシート状支持体の表面に塗工層を設けたシートにおいて、電子写真プリンターで良好な印字品質を得るための特性を表面電気抵抗値ではなく、静電容量で規定したものが、特開 2002-91049 公報（特許文献 8）に開示されているが、規定されている静電容量（10 pF/cm<sup>2</sup>以上）の積層体の中には、電子写真プリンターで良好な印字品質が得られないものが多い。本発明者らが鋭意検討した結果、積層体の電子写真プリンターの印字品質は、表面電気抵抗値に大きく依存することを見出したため、本発明を完成するに至った。

#### 【特許文献 1】

特公昭 46-40794 号公報

#### 【特許文献 2】

特開 2002-258509 号公報

#### 【特許文献 3】

特開 2001-337478 号公報

#### 【特許文献 4】

特開平 6-75419 号公報

#### 【特許文献 5】

特開平 7-28268 号公報

#### 【特許文献 6】



特開 2000-39735 号公報

【特許文献 7】

特開平 9-73184 公報

【特許文献 8】

特開 2002-91049 公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、熱カールによる排紙時の紙詰まり、定着用ヒートロール部での転写シートとの融着や断紙の発生することが無く、印画後の画質や耐水性も良好な電子写真用転写シートを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る電子写真用転写シートは、トナー粒子によって画像を形成する電子写真方式に用いられ、前記転写シートが、紙基材または熱可塑性ポリエステル系樹脂フィルムからなる芯材層（B）の、少なくとも一面に熱可塑性樹脂フィルム層（A）を接着・積層した積層体であるシート状支持体と、前記熱可塑性樹脂フィルム層（A）表面上に導電性金属酸化物を主成分とするトナー受容層とを設け、かつ J I S P 8143（T A P P I T 451）に基づき測定した横方向のクラーク剛度が 12 cm 以上であることを特徴とするものである。また、前記可塑性樹脂フィルム層が、ポリオレフィン系樹脂および無機顔料を主成分とした延伸フィルムからなる合成紙であることが好ましい。

【0011】

好ましくは、前記導電性金属酸化物は金属酸化物に不純物をドーピングして半導電性が付与されたものである。より好ましくは、前記導電性金属酸化物は母材表面に被覆された形態にある。

さらに、前記導電性金属酸化物は、アンチモンを不純物とした酸化錫であることが好ましく、より好ましくは、アンチモンを不純物とした酸化錫が母体表面に被覆されたものを用いることである。前記母体として、長軸 1～15  $\mu$ m、短軸 0.05～0.5  $\mu$ m の針状酸化チタンを用いると、より好ましい。また、前記

導電性金属酸化物を主成分としたトナー受容層の表面電気抵抗値は、 $1 \times 10^5$  ~  $1 \times 10^{12} \Omega/\square$  の範囲であることが好ましい。

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

以下に本発明の好適な態様を詳細に説明する。

##### (A) 熱可塑性樹脂フィルム

本発明で使用する熱可塑性樹脂フィルムとしては、例えば高密度ポリエチレンや中密度ポリエチレン等のエチレン系樹脂、プロピレン系樹脂、ポリメチルー1-ペンテン、エチレン-環状オレフィン共重合体等のポリオレフィン系樹脂、ナイロン-6、ナイロン-6, 6、等のポリアミド系樹脂、ポリエチレンテレフタレートやその共重合体、ポリブチレンテレフタレートやその共重合体、脂肪族ポリエステル等の熱可塑性ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート、アタクテックポリスチレン、シンジオタクテックポリスチレン等が挙げることができる。なかでもポリオレフィン系樹脂を用いることが好ましい。

#### 【0013】

前記ポリオレフィン系樹脂のなかでは、耐薬品性及びコストの面からプロピレン系樹脂を用いることが好ましい。プロピレン系樹脂としてはプロピレンを単独重合させたアイソタクテック重合体ないしシンジオタクテック重合体等がある。またエチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチルー1-ペンテン等の $\alpha$ -オレフィンとプロピレンとを共重合させた、様々な立体規則性を有するプロピレンを主成分とする共重合体を使用することもできる。共重合体は2元系でも、3元系以上の多元系でも良く、またランダム共重合体でもブロック共重合体でも良い。プロピレン系樹脂にはプロピレン単独重合体よりも融点が高い樹脂を2~25質量%配合して使用することが好ましい。そのような融点が高い樹脂として、高密度ないし低密度のポリエチレンが例示される。熱可塑性樹脂としては上記の熱可塑性樹脂のなかから1種を選択して単独で使用しても良いし、2種以上を選択して組み合わせて使用しても良い。

#### 【0014】

前記熱可塑性樹脂には、必要に応じて無機微細粉末、有機フィラー、安定剤、

光安定剤、分散剤、滑剤等を添加することができる。無機微細粉末を添加する場合には、粒径  $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$  のものが好ましく使用される。具体的には、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、焼成クレー、シリカ、タルク、酸化チタン、硫酸バリウム、アルミナ等を使用することができる。有機フィラーを添加する場合は、主成分である熱可塑性樹脂とは異なる種類の樹脂を選択することが好ましい。例えば熱可塑性樹脂がポリオレフィン系樹脂の場合には有機フィラーとしてポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ナイロン-6、ナイロン-6,6、環状オレフィン、ポリスチレン、ポリメタクリレート等の重合体であって、ポリオレフィン系樹脂の融点より高い融点ないしはガラス転移温度を持つ重合体を使用することができる。無機微細粉末及び／または有機フィラーを添加する場合は、好ましくは3～50質量%の範囲内で添加する。

#### 【0015】

安定剤を添加する場合は、通常  $0.001 \sim 1$  質量%の範囲内で添加する。具体的には立体障害フェノール系、リン系、アミン系の安定剤を使用することができる。光安定剤を添加する場合は通常  $0.001 \sim 1$  質量%の範囲内で添加する。具体的には立体障害アミン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系の光安定剤等を使用することができる。分散剤や滑剤は、例えば無機微細粉末を分散させる目的で使用する。添加量は通常  $0.01 \sim 4$  質量%の範囲内とする。具体的にはシランカップリング剤、オレイン酸やステアリン酸等の高級脂肪酸金属石鹸、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸及びこれらの塩等を使用することができる。

#### 【0016】

熱可塑性樹脂フィルムの成形方法は特に限定されるものではなく、公知の方法のなかから適宜選択して成形することができる。例えばスクリー型押出機に接続された単層または多層のTダイやIダイを使用して熔融樹脂をシート状に押し出すキャスト成形、カレンダー成形、圧延成形、インフレーション成形方法等を用いて成形することができる。

#### 【0017】

熱可塑性樹脂フィルムは一軸または二軸延伸したものが好ましい。延伸は通常用いられる種々の方法のいずれかによって行うことができる。延伸の温度は、非結晶性樹脂の場合は使用する熱可塑性樹脂のガラス転移温度以上、結晶性樹脂の場合には非結晶部分のガラス転移温度以上から結晶部の融点以下の熱可塑性樹脂に好適な温度範囲で行うことができる。具体的には熱可塑性樹脂の融点より 2～50℃低い温度が好ましい。延伸方法としてはロール群の周速差を利用した縦延伸、テンターオープンを利用した横延伸、テンターオープンとリニアモーターの組み合わせによる同時 2 軸延伸等を用いることができる。

#### 【0018】

延伸倍率は用いる熱可塑性樹脂の特性等を考慮して適宜決定する。例えば熱可塑性樹脂としてプロピレン単独重合体ないしその共重合体を使用するときには、一方向に延伸するときには 2～10 倍が好ましく、二軸延伸の場合は、面積倍率で 10～50 倍であることが好ましい。

#### 【0019】

無機微細粉末や有機フィラーを含有する熱可塑性樹脂を延伸すれば、内部に微細な空孔を有する多孔性樹脂延伸フィルムを得ることができる。また延伸した熱可塑性樹脂フィルムは単層からなるものであっても良いし、多層構造を有するものであっても良い。

#### 【0020】

熱可塑性樹脂フィルムの厚みは通常 15  $\mu\text{m}$  以上であり、好ましくは 25  $\mu\text{m}$  以上である。熱可塑性樹脂フィルムの厚みが 15  $\mu\text{m}$  未満では得られる電子写真用転写シートの厚みが薄く、機械的強度が不十分となり、熱によるカールを十分に防止できないことがある。当該フィルムの厚みの上限値は特にないが、厚みが 200  $\mu\text{m}$  を超えると、得られた電子写真用転写シートの厚みが過大となり、プリンターの用紙供給部に供給される枚数が減少する不都合が生じ、また経済的にも不利となり得る。従って、一般に、熱可塑性樹脂フィルムの厚みは好ましくは 200  $\mu\text{m}$  以下、より好ましくは 150  $\mu\text{m}$  以下とする。

#### 【0021】

(B) 芯材層

本発明で用いられる芯材層には、セルロースパルプを主成分とする上質紙、コート紙、アート紙、キャスト塗被紙等の紙類、少なくとも一方に熱可塑性樹脂層を設けたラミネート紙等の加工紙が好ましく用いられる。またポリエチレンテレフタレートやその共重合体、ポリブチレンテレフタレートやその共重合体、脂肪族ポリエステル等の熱可塑性ポリエステル系樹脂フィルムは耐熱性があり、表面が平滑で凹凸が小さいために、印画後の画質が良好であるので、好ましく用いられる。

#### 【0022】

本発明に用いられる芯材層の厚み特に限定されないが、一般には50～200 $\mu$ mの厚さである。厚さが50 $\mu$ m未満であると、得られる電子写真用転写シートの機械的強度が不十分となる場合があり、且つ変形に対する反発力が不十分となり、印刷の際に生じる電子写真用転写シートのカールを十分に防止できないことがある。また、厚さが200 $\mu$ mを超えると、得られた電子写真用転写シートの厚みが過大となり、プリンターの用紙供給部に供給される枚数が減少する不都合や、芯材層の凸凹による画質の低下や転写シートの風合いが劣ることがある。

#### 【0023】

本発明では、熱可塑性樹脂フィルムは芯材層の片面もしくは両面に接着することが出来る。芯材層の片面にのみ熱可塑性樹脂フィルムを接着する場合には、芯材層の接着面と反対面に合成樹脂層、顔料と接着剤などからなる塗布層を設けてカール防止処理をすることが好ましい。塗布層には、さらに、印刷適性、給排紙適性、ブロッキング防止性を付与することが可能であり、また、耐水性、耐油性、防滑性、感熱記録、熱転写記録やインクジェット記録などの各種記録適性などを付与することも勿論可能である。

#### 【0024】

熱可塑性樹脂フィルムを芯材層の両面に接着する場合、積層される熱可塑性樹脂フィルムは表裏とも同じフィルムであっても良いし、表裏フィルムの種類が異なっても良いが、芯材層の一方の面にポリプロピレン系樹脂フィルムを積層する場合には他方の面にもポリプロピレン系樹脂フィルムを積層すると、白紙カール及び印画後カールの点で好ましい。

## 【0025】

芯材層（B）の少なくとも片面に、熱可塑性樹脂フィルム層（A）を接着・積層する方法としては、特に限定されるものではないが、ウェットラミネート法、エキストルージョンラミネート法、ドライラミネート法、ワックスラミネート法等の公知の技術が用いられる。なお一般的にはドライラミネート法が広く用いられており、このとき使用される接着剤としては、ポリエーテル系、ポリエステル系などの高分子接着成分に、ポリイソシアネート系、エポキシ系等の硬化剤を配合したものが用いられることが多い。接着剤の塗工量は、 $1 \sim 30 \text{ g/m}^2$ の範囲が望ましい。芯材層（B）の両面に熱可塑性樹脂フィルム層（A）を接着・積層する場合、カールバランスを保つために、表面側フィルム層、裏面側フィルム層の接着剤の塗工量を同一にするのが好ましい。高画質化のためにエキストルージョンラミネート法も好ましく用いられる。

## 【0026】

## (C) トナー受容層

本発明は、金属酸化物に不純物をドーピングして半導電性が付与された金属酸化物の微粒子を、p型半導電性又はn型半導電性を示す価電子制御型半導体の導電剤として使用し、前記で説明した積層体である支持体の熱可塑性フィルム層（A）上に、トナー受容層として接着剤等と共に設けたことを特徴とするものであり、トナー受容層は、上記微粒子同士の接触による導電パスを形成させているものである。即ち、形成された導電パスを介して、導電効果が発現するために湿度依存性はなく、常に安定した導電特性を得ることができる。その結果、表面電気抵抗の環境特性に対して、導電性金属酸化物の微粒子により導電処理することで低湿から高湿に亘る広範囲な環境変化に対しても一定の表面電気抵抗領域内での推移を補償し、環境変化によらずトナー転写性が良好、すなわち電子写真方式プリンターで印字環境によらず、良好な印字が可能なシートを開発した。また、導電性金属酸化物は、特開2001-337478号公報（特許文献3）で導電材として用いている合成ヘクトライト化合物のように、多量の水にさらされることにより軟化するゲル等を形成することがないため、耐水性を損ねることはない。

## 【0027】

多くの金属酸化物は還元又は酸化して、その組成を化学当量組成からずれることで半導体となるが、そのズレをコントロールすることは困難であり、必要とする導電率 ( $\sigma$ ) に制御することが難しい。そのため金属酸化物の構成金属イオンの代わりに、原子価が±1だけ異なる金属イオンを不純物としてドーピングすることで導電率の制御性及び安定性を改善できる価電子制御型半導体が適している。還元により導電性が向上する金属酸化物としては、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ThO}_2$ 、 $\text{PbCrO}_4$  等、また、酸化により導電性が向上する金属酸化物としては、 $\text{NiO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 等を挙げることができる。さらにその制御性及び安定性をより確実にするために不純物として構成金属イオンと原子価が±1だけ異なる金属イオンをドーピングすることによって「導電性金属酸化物」が得られる。

#### 【0028】

本発明で導電剤として用いる導電性金属酸化物としては、 $\text{SnO}_2(\text{Sb})$  (即ち、 $\text{Sb}$ のドーピングされた $\text{SnO}_2$ ; 以下の略語も同様の意味を有する)、 $\text{TiO}_2(\text{Sb})$ 、 $\text{ZnO}(\text{Al})$ 、 $\text{ZnO}(\text{Ga})$ 、 $\text{SnO}_2(\text{F})$ 、 $\text{NiO}(\text{Li})$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Sn})$ 等を挙げることができる。要求される表面電気抵抗値の範囲に調整するためには、その中でも、不純物としてアンチモン $\text{Sb}$ をドーピングした導電性金属酸化物の使用が好ましいが、不純物の含有に伴う導電性の向上に関連して、ヘイズ度が上昇し、アンチモン $\text{Sb}$ により青灰色化してしまう、すなわちトナー受容層が着色してしまうので、これを改善又は解決するために、上記の導電性金属酸化物を通常の(導電性のない)母体の表面に被覆した複合系の導電剤を使用することがより好ましい。

#### 【0029】

例えば、針状ルチル型酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )表面に $\text{Sb}$ ドープの酸化スズ( $\text{SnO}_2(\text{Sb})$ )の導電層を被覆した導電性酸化チタン( $\text{SnO}_2(\text{Sb})/\text{TiO}_2$ )が石原産業(株)からタイプクFT及びETシリーズとして市販されており、また $\text{Sb}$ ドープの酸化スズ( $\text{SnO}_2(\text{Sb})$ )単体が石原産業(株)からタイプクSN及びFSシリーズとして市販されており、チタン酸カリウム( $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$ )ウィスカー表面に酸化スズ( $\text{SnO}_2$ )・酸化アンチモ

ン ( $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ) の薄膜層を被覆した導電性チタン酸カリウム ( $\text{SnO}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5 / \text{K}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$ ) ウィスカーが大塚化学 (株) からデントールWKシリーズとして市販されており、板状の硫酸バリウム ( $\text{BaSO}_4$ ) 表面にSbドーピングの酸化スズ ( $\text{SnO}_2(\text{Sb})$ ) の導電層を被覆した導電性硫酸バリウム ( $\text{SnO}_2(\text{Sb}) / \text{BaSO}_4$ )、及び、ホウ酸アルミニウム ( $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ) ウィスカー表面にSbドーピングの酸化スズ ( $\text{SnO}_2(\text{Sb})$ ) の導電層を被覆した導電性硫酸バリウム ( $\text{SnO}_2(\text{Sb}) / 9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ) ウィスカーが三井金属鉱業 (株) からパストランシリーズType-IV及びVとして市販されている。これらの単一系でも、複合系でも使用することができるが、表面電気抵抗の変動範囲設定と外観特性のひとつである白色度などを考慮して適宜、単一系又は複合系を単独又は混合した形で使用することができる。

#### 【0030】

一般的に、絶縁体に良好な導電性を付与するためには、混入する導電性材料の導電性能を効果的に発現させることが重要である。効果的にその導電性を導出させるには、熱可塑性フィルム層 (A) 上に設けられたトナー受容層中で粉体同士が効果的に接触して導電パスが形成される必要がある。導電性金属酸化物同士の接触機会は、配合された粉体の分散状態や配向状態に大きく左右される。最適な導電状態を得るためには粉体同士の凝集がなく、且つ粉体間の接触確率が高いことが要求される。

#### 【0031】

すなわち、導電性金属酸化物自体の形状又は導電性金属酸化物を支持する担体の形状が重要になる。この形状が真球状になる程、粒子分散が難しくなり、凝集し易くなる。これら球状の導電剤の接触確率を高めるには絶縁体内の充填率が問題となり、必然的に多量の導電剤を混入させる必要がある。そのため、球状の導電剤を採用するには特殊な分散用の器具・設備も必要になる等の問題も発生する。また、その形状サイズが細くなればなる程、上記の傾向がより顕著になる。その結果、上記の如き球状の導電剤を採用すると、コストの面でも高価格なものとなり用途が限定される。

#### 【0032】



上記を踏まえて、本発明者らは鋭意検討した結果、母体を適当な針状酸化物とし、その表面に本発明に係る導電性金属酸化物を被覆したもので、好ましくは前記母体が長軸  $1 \sim 15 \mu\text{m}$ 、短軸  $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$  であるものを用いると、形態的に導電性金属酸化物同士の接触する確率が高くなり、効果的にトナー受容層の表面電気抵抗値を下げることを見出した。特に好ましくは、母体を針状酸化チタンとし、表面にアンチモンを不純物とした酸化スズを被覆したもの ( $\text{SnO}_2(\text{Sb})/\text{TiO}_2$ ) で、且つ前記母体が長軸  $1 \sim 15 \mu\text{m}$ 、短軸  $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$  であるものを用いると、形態的に導電性金属酸化物同士の接触する確率が極めて高くなり、効果的にトナー受容層の表面電気抵抗値を下げることもできた。

#### 【0033】

一般に前記導電性金属酸化物を用いて表面電気抵抗値を調整する場合には、その表面電気抵抗値は導電性金属酸化物の塗布量に依存する。すなわち塗布量の少ない場合には導電パスが形成されず、表面電気抵抗は高い値である。徐々に塗布量を増加させていくと導電パス形成に伴い表面電気抵抗値の降下が観られるが、この表面電気抵抗値の降下が塗布量の増加に対して緩やかであった方が、表面電気抵抗値の調整は容易である。本発明者らは鋭意検討の結果、前記導電性金属酸化物を塗布する際に、さらに他に 1 以上の顔料を混入させることにより導電パスの形成を阻害し、塗布量の増加に対して表面電気抵抗値の降下が緩やかできることを見出し、表面電気抵抗値の調整を容易にした。

#### 【0034】

このような混入すべき他の顔料としては、特に限定することなく、例えば重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、焼成クレー、シリカ、タルク、酸化チタン、硫酸バリウム、アルミナ等を使用することができる。また、混入すべき他の顔料として、表面電気抵抗値を下げるために用いた導電性金属酸化物とは異なった他の導電性金属酸化物を使用することも可能である。

#### 【0035】

本発明に係る電子写真用転写シートにおいて、トナー受容層の形成方法については特に限定されるものではなく、例えばエアナイフコーティング、ワイヤーバ

ーコーティング、ブレードコーティング、ロールコーティング、グラビヤコーティング、リバースロールコーティング、カーテンコーティング、ダイスロットコーティング、チャンプレックスコーティング、ブラシコーティング、リップコーティング、スライドビードコーティング、ツーロールあるいはメータリングブレード式のサイズプレスコーティング、ビルブレードコーティング、ゲートロールコーティングなどにより塗布液を塗布、乾燥する方法などによって形成される。

#### 【0036】

また塗布液の塗布量についても特に限定されるものではなく、片面につき通常乾燥質量で  $0.1 \sim 10 \text{ g/m}^2$  程度、好ましくは、 $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$  の範囲で調節される。塗工量が  $0.1 \text{ g/m}^2$  未満では、表面電気抵抗が高く、トナーの転写性が劣ることがある。一方  $10 \text{ g/m}^2$  を超える場合は、コストが高くなる。なお用途に応じて、塗布、乾燥後、スーパーカレンダー、マシンカレンダー、ソフトカレンダー等で平滑化処理をしても良い。

#### 【0037】

上述の通りにして導電性金属酸化物の種類、導電性金属酸化物自体の形状又は導電性金属酸化物を担持する担体の形状、塗工量、混入すべきその他の顔料の種類、塗付方法などを適宜選択・決定することで、その結果として上記トナー受容層の表面電気抵抗値を当業者が所望する通りに設定することが可能となる。好ましくは、前記トナー受容層の表面電気抵抗値は  $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{12} \Omega/\square$ 、より好ましくは  $3 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{11} \Omega/\square$ 、最も好ましくは  $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^9 \Omega/\square$  とする。

#### 【0038】

トナー受容層は、1層あるいは必要に応じて2層以上の中間層を設け、多層構造にすることも可能である。なお多層構造とする場合、各々の塗布液が同一または同一塗工量である必要はなく、所望の品質レベルに応じて適宜調整すればよく、特に限定されるものではない。また支持体の片面にトナー受容層を設けた場合、裏面に合成樹脂層、顔料と接着剤などからなる塗布層や帯電防止層などを設けてカール防止、印刷適性付与、給排紙適性、ブロッキング防止性などを付与することも可能である。さらに支持体の裏面に種々の加工、例えば粘着、磁性、難燃

、耐熱、耐水、耐油、防滑、感熱記録、熱転写記録やインクジェット記録などの各種記録適性などを後加工により、各種の用途適性を付与して使用することも勿論可能である。

#### 【0039】

本発明で得られる積層体は、ISO環境（23℃－50％R．H）にて一昼夜調湿し、JIS P 8143（TAPPI T451）に基づき測定した横方向のクラーク剛度が12cm以上、好ましくは15cm以上である。クラーク剛度が12cm未満の場合、ヒートロール定着式電子写真プリンター内で走行不良が生じることがある。

#### 【0040】

##### 【実施例】

以下に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、勿論、それらの範囲に限定されるものでない。なお実施例中の「部」及び「％」は特に断わらない限り、「質量部」及び「質量％」を示す。

#### 【0041】

##### 実施例1

〔トナー受容層の形成〕

導電性金属酸化物 100質量部

（商品名：FT2000、SnO<sub>2</sub>（Sb）被覆針状酸化チタン  
石原産業社製）

ポリウレタンアイオノマー 100質量部

（商品名：ハイドランAP40、ディックハーキュレス社製）

分散剤 1質量部

（商品名：アロンA-9、東亜合成社製）

この組成物（濃度20％水系）を混合、攪拌して得られた塗布液を合成紙（商品名：ユポFPG80、ユポ・コーポレーション社製）の片面に、バーコーターで乾燥後の塗布量が3g/m<sup>2</sup>となるように塗布、乾燥し、トナー受容シートを得た。

#### 【0042】

厚さ  $100\mu\text{m}$  のアート紙（王子製紙（株）、商標 金藤  $104.7\text{g/m}^2$ ）の表裏に、上記トナー受容層を塗工したトナー受容シートをドライラミネート法により積層貼合し、電子写真用転写シートを作成した。

#### 【0043】

##### 実施例 2

〔トナー受容層の形成〕

導電性金属酸化物 100 質量部

（商品名：SN-100P、Sbドープ球状酸化錫  
石原産業社製）

ポリエステル樹脂 100 質量部

（商品名：ペスレジン S-110G、高松油脂社製）

この組成物（濃度 20% トルエン／MEK系）を混合、攪拌して得られた塗布液を合成紙（商品名：ユポ FPG80、ユポ・コーポレーション社製）の片面に、バーコーターで乾燥後の塗布量が  $3\text{g/m}^2$  となるように塗布、乾燥し、トナー受容シートを得た。

#### 【0044】

厚さ  $100\mu\text{m}$  のアート紙（王子製紙（株）、商標 金藤  $104.7\text{g/m}^2$ ）の表裏に、上記トナー受容層を塗工したトナー受容シートをドライラミネート法により積層貼合し、電子写真用転写シートを作成した。

#### 【0045】

##### 実施例 3

実施例 1 と同様のトナー受容層を塗工したトナー受容シートを、厚さ  $70\mu\text{m}$  のコート紙（王子製紙（株）、商標 OK トップコート  $84.9\text{g/m}^2$ ）の表裏に、ドライラミネート法により積層貼合し、電子写真用転写シートを作成した。

#### 【0046】

##### 実施例 4

トナー受容層の塗工量を  $1\text{g/m}^2$  とした以外は、実施例 1 と同様にして電子写真用転写シートを作成した。

#### 【0047】

## 比較例 1

〔トナー受容層の形成〕

合成ヘクトライト粘土鉱物 100 質量部

(商品名: ラポナイト RD、Laporte Industries 社製)

ポリウレタンアイオノマー 100 質量部

(商品名: ハイドラン AP40、ディックハーキュレス 社製)

分散剤 1 質量部

(商品名: アロン A-9、東亜合成 社製)

この組成物 (濃度 20% 水系) を混合、攪拌して得られた塗布液を合成紙 (商品名: ユポ FPG80、ユポ・コーポレーション 社製) の片面に、バーコーターで乾燥後の塗布量が  $3 \text{ g/m}^2$  となるように塗布、乾燥し、トナー受容シートを得た。

## 【0048】

厚さ  $100 \mu\text{m}$  のアート紙 (王子製紙 (株)、商標 金藤 104、 $7 \text{ g/m}^2$ ) の表裏に、上記トナー受容層を塗工したトナー受容シートをドライラミネート法により積層貼合し、電子写真用転写シートを作成した。

## 【0049】

## 比較例 2

実施例 1 と同様のトナー受容層を、片面の乾燥後の塗布量が  $3 \text{ g/m}^2$  となるように両面塗布、乾燥し、トナー受容シートを得、積層貼合せずに、電子写真用転写シートとして用いた。

## 【0050】

〔電子写真用転写シートの、剛度の測定〕

得られた電子写真用転写シートを、ISO 環境 ( $23^\circ\text{C}$  -  $50\% \text{ R.H}$ ) に一昼夜調湿し、JIS P 8143 に準じてクラーク剛度を測定した。結果は表 1 に示す。

## 【0051】

〔電子写真用転写シートの表面電気抵抗値の測定〕

得られた電子写真用転写シートを、以下の低湿条件、常湿条件、高湿条件でそ

れぞれ 1 0 時間保存した後、表面電気抵抗値を電気抵抗計 R 1 2 7 0 4 (Advantest社製) を用いて測定した。なお、低湿条件、常湿条件、高湿条件とは次の通りである。結果は表 2 に示す。

なお、低湿条件、常湿条件、高湿条件とは次の通りである。

低湿条件	温度 1 0 ℃、相対湿度 3 0 % R H
常湿条件	温度 2 0 ℃、相対湿度 6 5 % R H
高湿条件	温度 3 0 ℃、相対湿度 8 5 % R H

### 【 0 0 5 2 】

〔電子写真用転写シートの記録適性の評価〕

得られた電子写真用転写シートを、低湿条件、常湿条件、高湿条件でそれぞれ 1 0 時間保存した後、各環境下でカラー複写機 L B P 2 0 4 0 N (キャノン社製) を用いて画像記録を行い、目視により画像品位程度を下記の評価基準で目視評価した。結果は表 3 に示す。

なお、低湿条件、常湿条件、高湿条件は、前記の表面電気抵抗値の測定と同じである。

◎：トナー転写性が良好で画像濃度が高い。極めて良好な品質が得られている。

○：トナー転写性が良好で画像濃度が充分高い。実用上問題なく、品質も優れている。

△：トナー転写性にややムラがあり、画像濃度が劣る。実用上問題あり。

×：トナー転写性にかなりムラがあり、画像濃度が著しく劣る。実用上問題あり。

### 【 0 0 5 3 】

〔電子写真用転写シートの走行性の評価〕

得られた電子写真用転写シートを、I S O 環境下でカラー複写機 L B P 2 0 4 0 N (キャノン社製) を用いて画像記録を行い、1 0 0 枚印字し、走行トラブル回数を確認した。結果は表 4 に示す。

なお、低湿条件、常湿条件、高湿条件は、前記の表面電気抵抗値の測定と同じである。

◎：走行トラブル発生回数 0 回。

- ：走行トラブル発生回数 2回以下。実用上問題なし。  
 △：走行トラブル発生回数 5回以下。実用上問題有り。  
 ×：走行トラブル発生回数 10回以上。実用上問題あり。

## 【0054】

〔印字部の浸漬によるトナー剥がれ評価〕

得られた電子写真用転写シートを、常湿条件で10時間保存した後、常温環境下でカラー複写機LBP2040N（キャノン社製）を用いて画像記録を行った。さらに、印字サンプルを水に1分間浸漬した後、取り出し、印字部分を指で擦る。トナーの剥がれ程度を下記の評価基準で目視評価した。結果は表4に示す。

- ◎：トナー剥がれが無い。  
 ○：トナー剥がれが若干観られるが、実用上問題無い。  
 △：トナー剥がれがややあり、実用上問題あり。  
 ×：トナー剥がれが著しくあり、実用上問題あり。

## 【0055】

【表1】

	クランク剛度 (cm)
実施例1	24.0
実施例2	24.2
実施例3	20.0
実施例4	24.0
比較例1	24.2
比較例2	10.0

## 【0056】

【表 2】

	表面電気抵抗【 $\Omega$ 】		
環境	10°C／30％R. H	20°C／65％R. H	30°C／85％R. H
実施例 1	$8.0 \times 10^6$	$5.0 \times 10^6$	$8.7 \times 10^6$
実施例 2	$1.2 \times 10^8$	$2.3 \times 10^8$	$7.0 \times 10^7$
実施例 3	$8.0 \times 10^6$	$4.8 \times 10^6$	$7.0 \times 10^6$
実施例 4	$5.0 \times 10^{10}$	$1.0 \times 10^{10}$	$8.0 \times 10^9$
比較例 1	$9.0 \times 10^8$	$2.0 \times 10^8$	$7.7 \times 10^7$
比較例 2	$8.8 \times 10^6$	$5.1 \times 10^6$	$9.0 \times 10^6$

【0057】

【表 3】

	画像の品位		
環境	10°C／30％R. H	20°C／65％R. H	30°C／85％R. H
実施例 1	◎	◎	◎
実施例 2	◎	◎	◎
実施例 3	◎	◎	◎
実施例 4	○	○	○
比較例 1	◎	◎	◎
比較例 2	印字不可(紙詰まり)	印字不可(紙詰まり)	印字不可(紙詰まり)

【0058】



【表 4】

	トナー剥がれ評価（耐水性）	走行性
実施例 1	◎	◎
実施例 2	◎	◎
実施例 3	◎	◎
実施例 4	◎	◎
比較例 1	×	◎
比較例 2	印字不可（紙詰まり）	×

【0059】

## 【発明の効果】

実施例 1～4 より明らかなように、本発明に係る電子写真用転写シートは、低温低湿から高温高湿まで幅広い環境下で表面電気抵抗値が安定しており、トナー転写性に優れ、画像濃度も高く、高品位な画質が得られ、且つ、熱カールによる排紙時の紙詰まり、定着用ヒートロール部での転写シート融着や断紙の発生することが無く、しかも水による用紙の破れや変形並びにトナーの剥がれの無い電子写真用転写シートであり、実用上極めて有用なものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱カールによる排紙時の紙詰まり、定着用ヒートロール部での転写シートとの融着や断紙の発生することが無く、印画後の画質や耐水性も良好な電子写真用転写シートの提供。

【解決手段】 紙基材または熱可塑性ポリエステル系樹脂フィルムからなる芯材層（B）の少なくとも一面上に、熱可塑性樹脂フィルム層（A）を接着・積層した積層体であるシート状支持体と、前記熱可塑性樹脂フィルム層（A）表面上に導電性金属酸化物を主成分とするトナー受容層とを設け、かつ J I S P 8 1 4 3 に準じて測定した横方向のクラック剛度が 1 2 c m 以上であることを特徴とする電子写真用転写シートを提供する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 2 2 5 6 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 2 2 2 9 8 ]

1. 変更年月日

1 9 9 6 年 1 0 月 2 1 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都中央区銀座 4 丁目 7 番 5 号

氏 名

王子製紙株式会社